N° d'enregistrement
au C. N. R. S.
A. O. 3590

THÈSE

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Jean-Claude COUTURIER

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES SOLVANTS IONISANTS NON AQUEUX. LE TRICHLORURE DE GALLIUM; SES RÉACTIONS AVEC $BiCl_3$, $SbCl_3$, $SbCl_5$, LES CHLORURES ALCALINS OU LES FLUORURES ALCALINS.

Soutenue le 9 décembre 1969 devant la Commission d'examen.

MM. A. CHRÉTIEN *Président.*
P. SOUCHAY, P. SILBER } *Examinateurs.*
J. HEUBEL *Invité.*

PARIS
GAUTHIER-VILLARS ÉDITEUR
1970

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41523705_0062

N° d'enregistrement
au C. N. R. S.
A. O. 3590

THÈSE

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Jean-Claude COUTURIER

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES SOLVANTS IONISANTS NON AQUEUX. LE TRICHLORURE DE GALLIUM; SES RÉACTIONS AVEC $BiCl_3$, $SbCl_3$, $SbCl_5$, LES CHLORURES ALCALINS OU LES FLUORURES ALCALINS.

Soutenue le 9 décembre 1969 devant la Commission d'examen.

MM. A. CHRÉTIEN *Président.*
P. SOUCHAY } *Examinateurs.*
P. SILBER }
J. HEUBEL *Invité.*

PARIS
GAUTHIER-VILLARS ÉDITEUR
1970

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

A MON MAITRE

Monsieur ANDRÉ CHRÉTIEN

Professeur a la Faculté des Sciences de Paris

A MES PARENTS

A MA FEMME

Cette thèse a été préparée au Laboratoire de Chimie minérale de la Sorbonne sous la direction de M. le Professeur A. Chrétien.

Mon Maître, par les précieux conseils qu'il m'a donnés et les moyens matériels qu'il a mis à ma disposition, m'a permis de réaliser ce travail. Je tiens à lui exprimer ma profonde reconnaissance pour la confiance qu'il m'a témoignée en m'offrant un poste d'assistant dans son service et pour le bienveillant appui qu'il m'a toujours accordé.

M. le Professeur P. Souchay, M. le Professeur P. Silber et M. le Professeur J. Heubel ont accepté de faire partie de mon jury. Je les prie d'agréer mes remerciements les plus respectueux.

Je voudrais saluer la mémoire de M. J. Millet qui m'aida dans mes premières recherches et fut pour moi un conseiller et un ami.

Je remercie M. A. Erb pour ses nombreux conseils et son dévouement, ainsi que tous mes camarades, techniciens, chercheurs, et plus particulièrement M. J. Angenault, pour l'ambiance d'amitié qu'ils ont su créer au Laboratoire.

Revue de Chimie minérale,
t. 7, 1970, p. 565.

Contribution à l'étude des solvants ionisants non aqueux. Le trichlorure de gallium : ses réactions avec $BiCl_3$, $SbCl_3$, $SbCl_5$, les chlorures alcalins ou les fluorures alcalins (*)

par

Jean-Claude COUTURIER

Laboratoire de Chimie Minérale de la Sorbonne.
Professeur A. Chrétien.

INTRODUCTION

Les études de réactions en milieu liquide non aqueux sont devenues très à l'ordre du jour. Ces liquides présentent souvent des avantages marqués sur l'eau, en raison des possibilités expérimentales dans une échelle de température très élargie et aussi en raison de divers autres types d'ionisation. Sans doute ces liquides doivent-ils présenter certains caractères spécifiques favorables, en particulier : insensibilité envers les agents mis en jeu, inertie envers tel ou tel phénomène perturbateur comme oxydation ou réduction, fixité...

Ils doivent aussi permettre une ionisation de ces agents et présenter

(*) Mémoire ultime de thèse soutenue le 9 décembre 1969 à la Faculté des Sciences de Paris pour l'obtention du grade de Docteur ès Sciences Physiques, enregistrée au C. N. R. S. sous le numéro A. O. 3590.

Gauthier-Villars, Paris.

des caractères électrochimiques susceptibles de favoriser les réactions. En particulier, une faible conductibilité électrique est favorable, les réactions d'ions entraînant généralement une forte variation de la conductibilité de la solution, cette propriété sera commodément mise à profit pour suivre ces réactions. Les liquides minéraux utilisés à ces fins sont déjà très nombreux et relativement divers, citons pour exemples : HCl, HF, BrF_3, $POCl_3$, $SOCl_2$ [1] [2].

Le chlorure de gallium n'avait pas encore été utilisé à l'origine de ce travail. On n'ignorait pas cependant que ses divers caractères sont favorables comme milieu réactionnel. Sans doute, son extrême sensibilité à l'humidité et sa préparation, à l'état pur, relativement délicates ont-elles détourné l'attention des chercheurs.

Ce travail met au point une méthode pratique de préparation du chlorure de gallium pur, ainsi qu'une technique de son utilisation pour y suivre quantitativement, par des mesures, les réactions entre deux composés qui y sont dissous. Les mesures sont faites par cryoscopie et par conductibilité électrique. En général, les auteurs considèrent soit les réactions en solution, soit les phases solides abandonnées par les solutions. Ce travail, en plus de l'étude des réactions en solution dans le chlorure de gallium, examine la cristallisation de trois systèmes à deux constituants : chlorure de gallium d'une part et chlorure de bismuth ou trichlorure d'antimoine ou pentachlorure d'antimoine d'autre part.

Les réactions en solution mettent en jeu le chlorure d'antimoine et chacun des cinq chlorures alcalins stables ou chacun des cinq fluorures alcalins stables. Cet ensemble avait pour but la recherche d'un nouveau terme de comparaison de ces éléments.

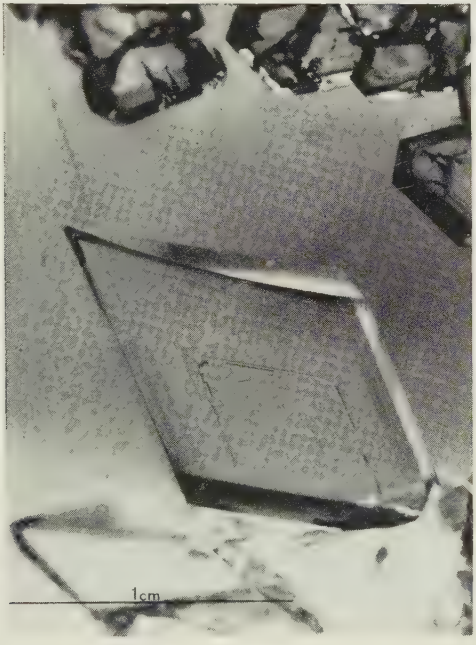
Depuis la découverte du gallium et l'admirable travail sur sa chimie accompli par Lecoq de Boisbaudran [3], après une longue période qui avait fait disparaître cet élément de l'actualité scientifique, les recherches le concernant se sont multipliées peu à peu, depuis une douzaine d'années surtout. En particulier, l'analyse thermique de divers systèmes comportant le chlorure de gallium comme constituant a été faite : Greenwood [4] [5] [6] [7] [8], Fedorof [9] [10] [11], Palkin et Ostrikova [12] [13]. Les résultats ne sont pas toujours concordants, les analyses thermiques peuvent être délicates à interpréter, et diverses causes d'erreurs sont susceptibles de perturber les mesures, si la technique utilisée ne permet pas de s'en affranchir. J'ai donné tous mes soins à travailler dans des conditions rigoureuses excluant tous risques de perturbation, notamment par l'intervention de l'humidité même en traces ultimes.

TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

Préparations.

Nous opérons par synthèse directe comme l'ont fait Lecoq de Boisbaudran, puis Richards et Craig [14]. L'appareillage et la méthode de chloruration ont déjà fait l'objet d'une communication [15].

Le chlorure de gallium est triclinique d'après Wallwork et Worral [16]. Nous avons obtenu des cristaux par sublimation sous vide. Certains, très gros, sont des losanges de grande diagonale 15 mm (photographie).



La synthèse directe est également utilisée pour $BiCl_3$ [17] et $SbCl_5$, $SbCl_3$ étant obtenu par distillation sous vide du trichlorure du commerce.

Dosages.

Gallium et bismuth sont dosés par complexométrie, avec excès d'acide éthylène-diamine-tétracétique, en présence de dithizone comme indicateur coloré.

L'antimoine trivalent est dosé par le bromate de sodium, l'antimoine pentavalent par iodométrie.

Pour Cl^- nous opérons par potentiométrie au nitrate d'argent.

Cellule laboratoire.

Nous utilisons une cellule « Tacussel » à double enveloppe permettant une circulation de liquide (glycol ou eau) et la thermostatisation des solutions.

L'étude des mélanges $GaCl_3$-$BiCl_3$, pour lesquels la température est de 250° C environ, utilise une cellule analogue, mais sans double enveloppe, placée dans un bloc d'aluminium entouré d'une résistance électrique.

Caractéristiques des produits préparés.

TABLEAU I

	Pureté %	Point de fusion °C	Conductibilité électrique
$GaCl_3$.....	99,6	77,5	$0{,}22.10^{-6}\ \Omega^{-1}\ cm^{-1}$ (*)
$BiCl_3$	99,5	232	$347.10^{-3}\ \Omega^{-1}\ cm^{-1}$
$SbCl_3$	99	72,9	$10{,}3.10^{-6}\ \Omega^{-1}\ cm^{-1}$
$SbCl_5$	98,7	4	$7.10^{-8}\ \Omega^{-1}\ cm^{-1}$

(*) Avant nous Greenwood et Worrall ont indiqué une valeur nettement plus élevée : $1{,}65.10^{-6}\ \Omega^{-1}\ cm^{-1}$ [18].

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

I. Analyse thermique des binaires.

$GaCl_3$-$BiCl_3$.

L'étude a été faite par l'analyse thermique directe, qui est suffisante ici, avec un couple cuivre-constantan. Le liquidus manifeste deux phases solides (fig. 1). La solubilité de $BiCl_3$ dans $GaCl_3$ est limitée à 10 moles pour 100. Celle de $GaCl_3$ dans $BiCl_3$ atteint 38 moles pour 100. Ces limites correspondent à deux eutectiques : 70° et 144° C respectivement; entre ces deux eutectiques le liquidus présente un maximum précédé d'une cassure nette (T) vers 105° C. Le maximum du liquidus 159° C a pour abscisse 50 moles pour 100 ce qui marque la cristallisation du chlorure double

équimolaire soit $GaCl_3$-$BiCl_3$. Le domaine d'existence de cette combinaison, comme phase solide, est relativement étendu, en température et en concentration.

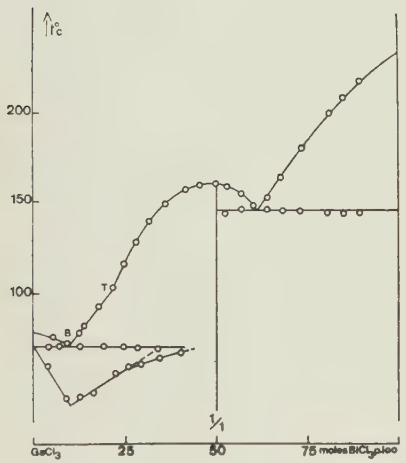


Fig. 1.

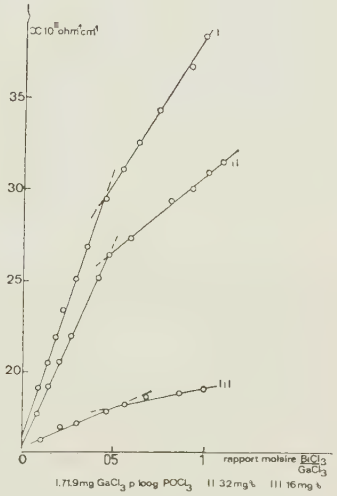


Fig. 2.

La cassure en T du liquidus est très nette. Elle pouvait correspondre à une transformation allotropique de la combinaison équimoléculaire. Tous nos essais effectués dans des conditions diverses : recuits très variés en température et durée, n'ont rien manifesté ni par analyse thermique différentielle, ni par dilatométrie. On est donc amené à envisager l'existence d'une combinaison présentant un phénomène péritectique.

La courbe des longueurs de paliers, correspondant à l'eutectique B riche en chlorure de gallium, présente une courbure très accentuée pour les mixtes plus riches en $BiCl_3$ que cet eutectique. La partie rectiligne donne par extrapolation une longueur de palier nulle pour le mixte qui titre 33 moles $BiCl_3$ pour 100 soit 2 $GaCl_3$-$BiCl_3$.

Les études cristallographiques, entre 0 et 50 moles $BiCl_3$ pour 100, montrent, en effet, l'existence d'une phase nouvelle. La complexité très grande de ces clichés réalisés sous capillaire, ne permet pas de préciser la formule de la phase.

L'étude du système $GaCl_3$-$BiCl_3$ a été envisagée dans un solvant : l'oxytrichlorure de phosphore, $POCl_3$, afin de rechercher si les composés détectés par l'analyse thermique se retrouvaient.

Le $POCl_3$ utilisé est distillé sous courant d'azote avec élimination de la tête et de la queue de distillation. On recueille la fraction de liquide passant entre 105° C et 107° C. Le produit obtenu est incolore, sa conductibilité à 20° C a pour valeurs extrêmes $0{,}33 . 10^{-6} \Omega^{-1} cm^{-1}$ et $0{,}44 . 10^{-6} \Omega^{-1} cm^{-1}$.

$GaCl_3$ se dissout très rapidement dans $POCl_3$ avec tout d'abord une forte élévation de la conductibilité électrique : de 0,44 à 12 $\mu\Omega$ pour une addition de 6 mg de $GaCl_3$ pour 75 g de $POCl_3$, puis l'augmentation devient beaucoup plus faible.

$BiCl_3$ et $SbCl_3$ se dissolvent aussi très rapidement, la conductibilité, dans ce cas, évolue très peu, restant de l'ordre du micromho. Notons que la dissolution de chacun de ces chlorures dans $POCl_3$ donne un effet thermique notable.

Plusieurs séries d'expériences sont faites à 20° C, la solution la moins concentrée titre initialement 16 mg $GaCl_3$ pour 100 g $POCl_3$ et la plus concentrée 71,9 mg pour 100. Toutes les courbes obtenues présentent une cassure nette pour l'addition de 1 mole $BiCl_3$ à 2 moles $GaCl_3$, la combinaison 2 $GaCl_3$-$BiCl_3$ est donc manifestée en solution dans $POCl_3$ (fig. 2). Elle pourrait expliquer la cassure T observée lors de l'étude par analyse thermique du binaire $GaCl_3$-$BiCl_3$.

D'autres expériences ont été faites en faisant varier cette fois le titre initial en $BiCl_3$: 18 mg $BiCl_3$ pour 100 g $POCl_3$ et 56 mg $BiCl_3$ pour 100.

Pour une solution contenant 56 mg $BiCl_3$ on trouve deux cassures pour $GaCl_3/BiCl_3 = 1$ et 2.

Pour une solution contenant initialement 18 mg de $BiCl_3$, le rapport $GaCl_3/BiCl_3 = 1$ se retrouve ; par contre la variation de pente trop faible ne met pas en évidence le rapport 2.

Nous avons essayé d'établir une hypothèse concernant une réaction $GaCl_3$-$BiCl_3$ dans $POCl_3$.

La dissociation de $POCl_3$ est très limitée sous la forme

$$POCl_3 \rightleftarrows POCl_2^+ + Cl^- \quad (18\ a).$$

D'autre part la dissociation de $BiCl_3$ dans $POCl_3$ d'après une étude cryoscopique : Oddo et Tealdi [19].

$$BiCl_3 \rightleftarrows BiCl_2^+ + Cl^-$$

$GaCl_3$ peut être considéré comme un accepteur de Cl^- pour donner $GaCl_4^-$ dont l'existence est connue.

Nous pourrions avoir

$$GaCl_3 + POCl_3 \rightleftarrows POCl_2^+ + GaCl_4^-$$

et par addition de $BiCl_3$

$$[POCl_2^+]\,[GaCl_4^-] + BiCl_3 \rightleftarrows [BiCl_2^+]\,[GaCl_4^-] + POCl_3.$$

Équilibre analogue à ceux obtenus par Gutmann pour la réaction $(CH_3)_4NCl + TiCl_4$ dans $POCl_3$ [20].

$GaCl_3$-$SbCl_3$.

Une méthode identique à celle concernant l'étude du système $GaCl_3$-$BiCl_3$ est utilisée. Un ensemencement est nécessaire ici, car la surfusion est toujours très importante et tenace. La première cristallisation est très nette ainsi que les paliers d'invariance.

Deux paliers d'eutexie apparaissent. La température trouvée pour chacun varie peu dans un domaine de cristallisation relativement grand, les valeurs extrêmes ne diffèrent que de 1,7° C pour l'eutectique riche en chlorure de gallium et 0,7° C seulement pour l'autre. La température est repérée par un thermomètre au dixième de degré, et la courbe de variation de température est obtenue par enregistrement graphique (fig. 3). Le liquidus a trois branches. La branche médiane caractérise la combinaison équimoléculaire $GaCl_3$, $SbCl_3$ qui fond avec congruence, F = 58° C. La courbe des longueurs de palier, déterminée seulement aux voisinages des eutectiques, ne permet pas d'exclure la formation de cristaux-mixtes. Son domaine de cristallisation va de 46,3° C à 50,4° C et de 27 à 68 moles $SbCl_3$ pour 100. L'existence de cette combinaison a également été confirmée par une communication orale [21].

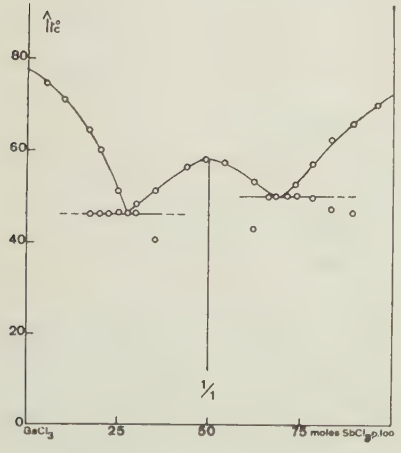


Fig. 3.

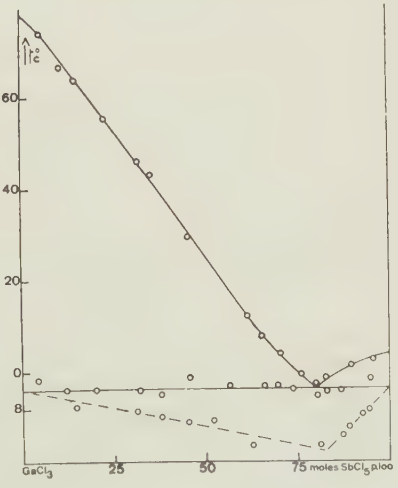


Fig. 4.

$GaCl_3$-$SbCl_5$.

Les équilibres solides-liquides s'étendent jusqu'au-dessous de 0° C. De ce fait un cryostat a été nécessaire ; un programme lui a été associé, ce qui a permis de fixer, avec une précision satisfaisante, l'allure du réchauffement.

Le binaire est très simple : liquidus à deux branches, avec eutectique (fig. 4). Toutefois la détermination des points expérimentaux s'est révélée assez délicate du fait d'une reproductibilité laissant à désirer; cela tient, en partie au moins, à l'altération à la lumière du pentachlorure d'antimoine.

L'eutectique est cependant assez bien précisé en température, il se situe à — 4° C. En ce qui concerne sa composition, le diagramme de Tammann permet de la situer aux environs de 18 moles $GaCl_3$ pour 100. La branche de liquidus présente une courbure très irrégulière, peut-être imputable à l'imprécision dans la détermination de certains points de fusion.

II. Étude conductimétrique des binaires.

Parallèlement à l'analyse thermique, une étude conductimétrique des mixtes fondus a été entreprise, en vue de rechercher dans quelle mesure le type du liquidus affecte la variation de la conductibilité des liquides correspondants.

Tarasova [22] et Izbekov [23] observent que pour des constituants peu conducteurs le fait que leurs mélanges présentent ou non une conductibilité électrique importante est, en général, l'indice de l'existence ou de l'absence d'une combinaison stable dans l'état solide.

Les expériences portent sur trois températures.

1) Mixte $GaCl_3$-$SbCl_3$

Une combinaison à fusion congruente est détectée par analyse thermique. La figure 5 montre la variation de la conductibilité électrique des mixtes fondus $GaCl_3$, $SbCl_3$.

La conductibilité de $GaCl_3$ s'élève fortement par addition de $SbCl_3$, elle est sensiblement multipliée par 1 000 à 80° C pour une addition de 2,3 moles $SbCl_3$ pour 100, soit seulement 3,08 g pour 100.

La conductibilité électrique de $SbCl_3$ fondu s'élève plus fortement encore, par addition de $GaCl_3$; une addition de 0,6 mole $GaCl_3$ pour 100 moles $SbCl_3$ (0,46 g pour 100) suffit pour multiplier par 1 000 la conductibilité. Un maximum de conductibilité très accentué : $37.10^{-3}\Omega^{-1}$ cm^{-1}, correspond à 70 moles $SbCl_3$ pour 100. La variation de la conductibilité est sensiblement

linéaire jusqu'au voisinage du maximum. Les courbes obtenues sont à rapprocher de celle publiée par Izbekov [23] pour le système $AlBr_3$-$SbBr_3$: conductibilité maximum pour 80 moles $SbBr_3$ pour 100. On peut considérer la courbe comme traduisant la variation de l'écart entre la conductibilité mesurée et celle correspondant à la règle des mélanges, en raison de la très faible valeur de la conductibilité pour l'un et l'autre des deux corps mis en jeu. Le maximum de conductibilité peut donc être considéré comme l'indice de l'existence, en milieu liquide, d'une combinaison, au moins entre $SbCl_3$ et $GaCl_3$. Le maximum unique permet d'admettre que, si plusieurs combinaisons existent, le liquide contient une proportion très largement prédominante d'une seule. Le même phénomène se retrouve à 90° C et 100° C.

Un léger déplacement du maximum semble se manifester vers une concentration croissante en $GaCl_3$. En fait, prolongées, les parties linéaires de chaque courbe, donnent une intersection qui correspond à la même abscisse pour chaque température : 75 moles $SbCl_3$ pour 100; cela milite en faveur de l'existence en solution, de la combinaison $3\,SbCl_3$-$GaCl_3$.

L'évolution de la conductibilité électrique χ d'un mélange donné $GaCl_3$-$SbCl_3$, en fonction de 1/T suit la loi d'Arrhénius. Pour les mixtes contenant 65, 75, 81,5 et 88,5 moles $SbCl_3$ pour 100, la fonction $\log \chi = f\left(\frac{1}{T}\right)$ est représentée par une droite.

$$\chi = \chi_0 \exp.\ (-\ E/kT).$$

E : énergie d'activation de la réaction;
k : constante de Boltzmann;
T : température absolue.

k se calcule à partir du nombre d'Avogadro N et de la constante des gaz parfaits R.

$$k = 8{,}616.10^{-5}\ eV.\ \text{degré}^{-1}.$$

L'énergie d'activation trouvée est égale à 0,1 eV pour 88,5 et 81,5 moles $SbCl_3$ pour 100. La valeur la plus élevée : 0,15 eV a été obtenue pour 75 moles $SbCl_3$ pour 100.

2) Mixte $GaCl_3$-$SbCl_5$

L'analyse thermique ne décèle pas de combinaisons. La conductibilité évolue très lentement sans dépasser quelques micromhos, elle atteint $2.10^{-6}\Omega^{-1}\ cm^{-1}$ pour 60 moles $GaCl_3$ pour 100. Les mesures sont peu reproductibles.

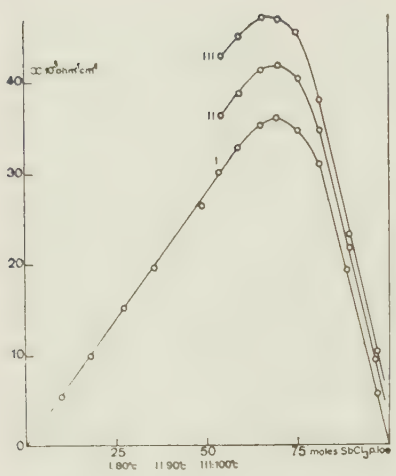


Fig. 5.

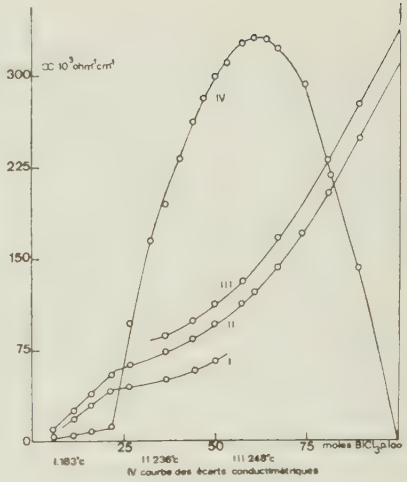


Fig. 6.

3) Mixte $GaCl_3$-$BiCl_3$ (fig. 6) dont un composant, le premier, est très peu conducteur contrairement au second. La conductibilité électrique de $GaCl_3$ fondu augmente toujours par additions de $BiCl_3$. La première partie de la courbe est linéaire jusqu'à 22 moles $BiCl_3$ pour 100, puis elle s'incurve très nettement pour redevenir sensiblement linéaire à partir de 75 moles $BiCl_3$ pour 100. La cassure de la courbe conductimétrique, qui marque une modification de l'ionisation du mixte, correspond en composition, à la cassure du liquidus donnée par l'analyse thermique. Il y a peut-être là un autre indice en faveur de l'existence du composé $2\,GaCl_3$-$BiCl_3$. Les courbes tracées à trois températures 183°, 236° et 248° C sont analogues dans les domaines étudiés. La courbe I est limitée ; au-delà de 50 moles $BiCl_3$ pour 100 la température du mixte trop faible ne permet pas des mesures correctes, les mélanges restant très visqueux. La courbe III est limitée aussi, car à la température correspondante, une perte en chlorure de gallium intervient par sublimation à partir de 70 moles $GaCl_3$. Les trois binaires considérés confirment les idées de Izbekov et Tarasova quant à la correspondance entre l'existence d'une combinaison entre les constituants et la variation de la conductibilité électrique.

III. Réactions dans $GaCl_3$ fondu.

Les propriétés physiques du chlorure de gallium : point de fusion peu élevé et conductibilité électrique très faible, nous ont fait envisager son utilisation comme solvant non aqueux. Nous y avons étudié la solubilité des

chlorures et fluorures alcalins, puis le comportement de ces corps en présence de chlorure d'antimoine par conductibilité, mesurée à 80,0 ± 0,1° C, et par cryoscopie.

Solubilité des chlorures et fluorures alcalins

La conductibilité est ici un moyen commode de mesure des solubilités. Par dissolution d'un chlorure dans $GaCl_3$ fondu, la conductibilité croît très rapidement, passant de quelques micromhos à des millimhos, puis se fixe, ce qui indique la saturation; l'intersection des deux branches de courbe donne la solubilité du produit dissous.

Les additions sont de 50 à 200 mg. La conductibilité est stable, en un temps variable : 20 minutes pour les premières additions, plusieurs heures peu avant la saturation.

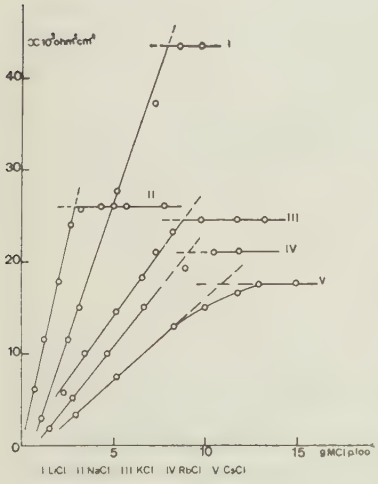


Fig. 7.

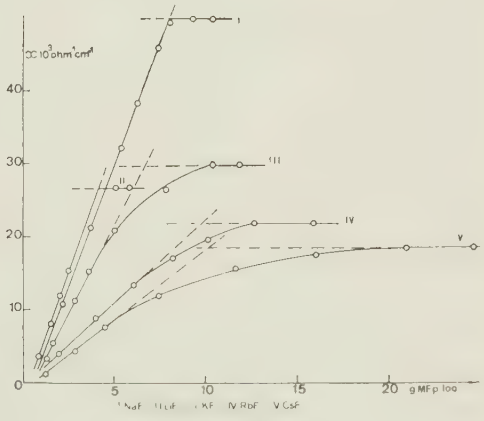


Fig. 8.

La figure 7 représente la solubilité des cinq chlorures alcalins usuels. La cassure est très nette pour LiCl, NaCl, et KCl. A saturation, les solutions de RbCl et CsCl dans $GaCl_3$ sont très visqueuses. La solubilité augmente dans le sens KCl → RbCl → CsCl, elle est inversée pour LiCl et NaCl. Deux faits sont à noter : 1 g de KCl placé au contact de 45 g de $GaCl_3$ amène le chlorure de gallium à fusion. Les solutions de RbCl et CsCl, limpides à 80° C donnent par chauffage deux liquides non miscibles. Un refroidissement de ces solutions avec agitation laisse un solide homogène, un refroidissement sans agitation montre deux phases solides distinctes.

Les courbes des fluorures alcalins (fig. 8) sont analogues à celles des chlorures. Seuls LiF et NaF présentent une cassure franche, l'arrondi se manifeste pour KF, augmente pour RbF et plus encore pour CsF. La détermination de la solubilité est alors plus délicate. Il semble que CsF et CsCl aient des solubilités comparables.

D'autres chlorures ont été étudiés : $ZnCl_2$ est insoluble. La solubilité de $ClN(CH_3)_4$ n'a pu être déterminée : en effet l'augmentation considérable de la conductibilité électrique, $342.10^{-3}\ \Omega^{-1}\ cm^{-1}$ pour une concentration égale à 4 moles $ClN(CH_3)_4$ pour 1 000 g $GaCl_3$, ne nous a pas permis de poursuivre les mesures (échelle maximum de l'appareil $500.10^{-3}\ \Omega^{-1}\ cm^{-1}$) $HgCl_2$ est soluble avec cassure nette pour 18,5 g pour 100 g $GaCl_3$.

TABLEAU II

	Solubilité en g pour 100 g $GaCl_3$	
Cations	Cl^-	F^-
Li^+	8	4,2
Na^+	2,9	8,2
K^+	8,7	6,5
Rb^+	8,8	9,4
Cs^+	10,6	10,2
Hg^{++}	18,5	
Zn^{++}	0	

CONDUCTIBILITÉ DES CHLORURES ALCALINS

Nous avons opéré sur des quantités sensiblement constantes de $GaCl_3$. Dans ce but le chlorure de gallium, après distillation sous vide, est recueilli dans une série d'ampoules préalablement étalonnées. Ces ampoules sont munies d'un rodage normalisé s'adaptant au couvercle du récipient de mesure. La lecture est faite à l'aide d'un appareil Tacussel C. D. 7 A, permettant d'obtenir directement la conductibilité spécifique ($\Omega^{-1}\ cm^{-1}$), la gamme de sensibilités allant de $0{,}05.10^{-6}\ \Omega^{-1}\ cm^{-1}$ à $500.10^{-3}\ \Omega^{-1}\ cm^{-1}$. L'électrode pour conductimétrie est étalonnée à l'aide d'une solution décinormale de KCl. Après chaque série d'expériences l'électrode est platinée à nouveau.

On utilise les chlorures alcalins commerciaux MERCK « pur pour analyse ».

La conductibilité électrique du chlorure de gallium fondu augmente par addition de chacun des chlorures alcalins. Cette augmentation, étudiée jusqu'à 0,08 mole MCl pour 1 000 g $GaCl_3$, distingue les cinq éléments

alcalins dans l'ordre du numéro atomique, l'augmentation est donc la plus faible pour LiCl et la plus forte pour CsCl. Le sel de lithium a un comportement identique dans le chlorure de gallium et dans l'eau : Li^+, bien qu'ayant le rayon ionique le plus petit, est le moins mobile des cations alcalins.

Conductibilité des mélanges $SbCl_3$-MCl

Les deux modes opératoires inverses sont utilisés : addition progressive de chlorure alcalin MCl à une solution de $SbCl_3$, 0,015 et 0,030 mole pour 1 000 g $GaCl_3$; addition de $SbCl_3$ à une solution de MCl 0,02 mole pour 1 000 g $GaCl_3$. Les cassures des courbes sont nettes et reproductibles, les branches ont toutes une pente positive. Aucune précipitation n'a été observée.

Addition des chlorures alcalins a une solution de $SbCl_3$

LiCl et NaCl.

Sur les courbes, I représente une solution initiale contenant 0,015 mole $SbCl_3$ pour 1 000 g $GaCl_3$; II : 0,030 mole.

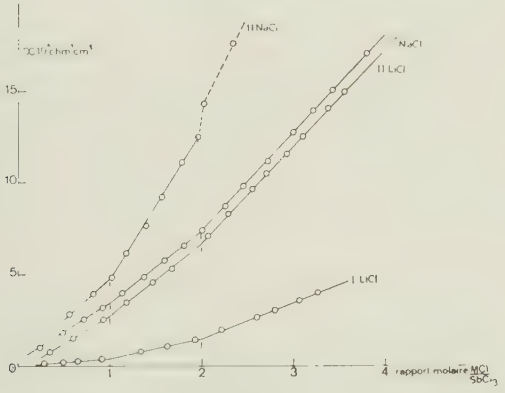


Fig. 9.

L'addition de LiCl à une solution de $SbCl_3$ met en évidence les rapports $LiCl/SbCl_3 = 1$ et 2 (fig. 9), ces rapports se conservent en modifiant la concentration initiale de la solution. Les mesures sont faites 24 heures après la préparation des mélanges $GaCl_3$-$SbCl_3$, sinon des irrégularités se manifestent. Ainsi, avec NaCl, rapport $r = NaCl/SbCl_3 = 1$ la cassure est nette ; par contre, pour $r = 2$, la conductibilité augmente tem-

porairement puis se fixe à une valeur plus faible (courbe II). Cela peut correspondre à la formation d'un composé fugace ou à une réaction avec retard. Cette anomalie disparaît si les mélanges initiaux sont préparés à l'avance (courbe II'). LiCl et NaCl se comportent de manière analogue. Les courbes sont sensiblement parallèles pour ces deux sels, ce qui dénote une ionisation comparable.

KCl-RbCl-CsCl.

Pour KCl (fig. 10) la conductibilité augmente linéairement avec changement de pente pour les rapports KCl $SbCl_3$ = 0,5 et 1. Les mesures réalisées avec la concentration initiale 0,015 mole, conduisent à des variations de pente trop faibles et ne permettent pas une détermination précise des cassures.

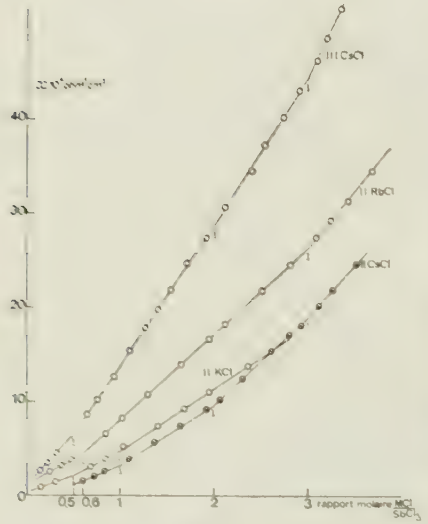


Fig. 10.

Fig. 11.

RbCl manifeste deux points anguleux pour r = 0,6 et 3 (seule la courbe correspondant à la concentration initiale 0,030 mole est représentée).

CsCl donne des courbes avec cassures moins nettes que les autres chlorures alcalins, qui varient, de plus, avec la concentration initiale de la solution, elles correspondent aux rapports :

1 et 2 pour 0,015 mole $SbCl_3$ pour 1 000 g $GaCl_3$;
1, 2 et 3 pour 0,030 mole (courbe II);
0,5, 2 et 3 pour 0,050 mole (courbe III).

Addition de $SbCl_3$ a une solution de chlorure alcalin

Les valeurs des rapports $r = MCl/SbCl_3$, détectées précédemment, se retrouvent :

1 et 2 pour LiCl et NaCl,
0,5 et 1 pour KCl.

Une variation brutale de la conductibilité se produit pour $SbCl_3/NaCl = 0,5$: variation analogue à celle obtenue par le premier mode opératoire; là également, l'anomalie disparaît si les mesures sont faites après 24 heures.

Les deux modes opératoires donnent des résultats différents pour RbCl et CsCl. Pour RbCl les courbes manifestent deux ou trois cassures. Ces cassures correspondent respectivement à

$RbCl/SbCl_3 = 0,6$ et 3 (fig. 10);
$SbCl_3/RbCl = 0,33$, 1 et 1,64 (fig. 11).

Pour CsCl quatre cassures sont visibles. Les deux modes opératoires mettent en évidence les trois composés CsCl-2 $SbCl_3$; CsCl-$SbCl_3$ et 2 CsCl-$SbCl_3$. L'addition de CsCl à $SbCl_3$ (fig. 10) donne 3 CsCl-$SbCl_3$, celle de $SbCl_3$ à CsCl (fig. 11) : 3 $SbCl_3$-CsCl.

Des six valeurs du rapport $MCl/SbCl_3$ détectées par les courbes conductimétriques, seule la valeur 1 se retrouve pour les cinq chlorures.

Les combinaisons pouvant être responsables des particularités rencontrées contiennent, au plus, 3 moles MCl pour 1 mole $SbCl_3$. Seuls RbCl et CsCl donnent cette dernière valeur. Certaines des combinaisons mises en évidence ont déjà été détectées par d'autres méthodes; combinaisons du type M^1SbCl_4, $M^1_2SbCl_5$, $M^1Sb_2Cl_7$ et $M^1_3Sb_2Cl_9$ avec M^1 = Li, Na, K, NH_4, Rb, Cs [24].

IV. Cryoscopie dans $GaCl_3$ fondu.

La cryoscopie est une méthode féconde. Plus ou moins modifiée et adaptée au but poursuivi, elle a fait l'objet de nombreuses études en vue de rechercher et de préciser divers phénomènes : neutralisation, nature des ions : simples, complexes ou condensés. Citons seulement : E. Cornec [25], H. J. Muller [26], M. Lemaire [27], P. Souchay [28].

Nous avons étudié par cryoscopie le comportement des chlorures alcalins dans $GaCl_3$, ainsi que les réactions MCl-$SbCl_3$.

L'appareil utilisé est celui décrit pour les mesures conductimétriques. Les phénomènes sont enregistrés à l'aide d'un thermocouple nickel-chrome (B. T. E. d'Imphy) et constantan (C. T. E.).

Six thermocouples en série augmentent la sensibilité. La force électromotrice ainsi obtenue est de 30 mV environ à 80° C. L'enregistrement de la courbe se fait à l'aide d'un potentiomètre de précision MECI; au maximum de sensibilité de l'appareil une déviation de 102 mm sur le papier correspond à 1° C. Nous pouvons mesurer une différence de température inférieure à 2/100° C. Les mesures sont réalisées à l'échauffement. En effet, au refroidissement une surfusion considérable empêche toute mesure correcte malgré un ensemencement.

La constante cryoscopique K, de $GaCl_3$, a été déduite de la relation de Van't Hoff, en fonction de la chaleur molaire de fusion du solvant : 5,2 Kcal/mole.

$$K = 8{,}29.$$

Cette constante, plus élevée que celle du benzène : 5,1 est suffisante pour permettre des mesures précises.

K est la limite vers laquelle tend le rapport $\frac{\Delta t}{m}$ pour $m = 0$ (Raoult [29]).

Δt : abaissement cryoscopique.

m : nombre de moles dissoutes pour 1 000 g de solvant.

1) Chlorures alcalins

Dans l'intervalle de 0,1 à 5 g MCl pour 100 g $GaCl_3$, la figure 12 représente la variation $\frac{\Delta t}{m} = f(c)$. L'ordonnée à l'origine détermine la constante cryoscopique. Les cinq chlorures donnent des courbes analogues. Pour de faibles concentrations, en général inférieures à 0,5 g MCl pour 100 g $GaCl_3$, la constante cryoscopique est très supérieure à la valeur théorique, ce qui dénote une ionisation importante.

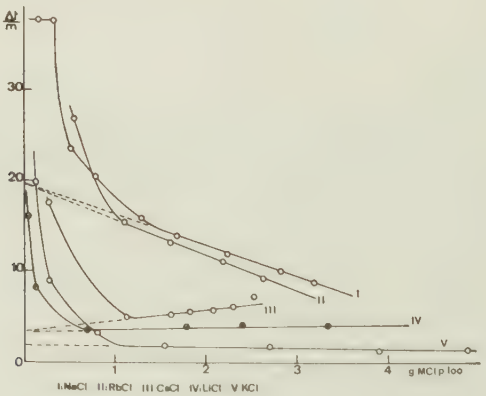


Fig. 12.

Pour NaCl et RbCl l'extrapolation de $\frac{\Delta t}{m}$ donne sensiblement deux fois la constante du solvant, cela correspond aux dissociations :

$$NaCl \rightarrow Na^+ + Cl^-$$
$$RbCl \rightarrow Rb^+ + Cl^-$$

avec formation de deux ions différents de ceux du solvant.

$$2\,GaCl_3 \rightleftarrows GaCl_2^+ + GaCl_4^-.$$

D'autre part la courbe relative à NaCl présente un palier pour $\frac{\Delta t}{m} = 4$ K. Ce palier est aussi observé pour NaF. Le phénomène peut être interprété comme dû à la formation du dimère Na_2F_2, puis à sa dissociation suivant la réaction :

$$Na_2F_2 \rightleftarrows Na_2F^+ + F^- \text{ [30]}$$

l'augmentation du nombre d'ions en solution justifiant la valeur élevée de la constante cryoscopique.

LiCl, KCl, CsCl donnent dés valeurs très inférieures à K. Cela peut indiquer la formation de solutions-solides. Il est alors possible, grâce à la formule de Van't Hoff :

$$\frac{\Delta t}{m} = K\nu(1 - \rho),$$

où ν représente le nombre de particules étrangères à celles du solvant, de calculer ρ : coefficient de partage du soluté entre la phase solution solide et la phase solution liquide [31]. Cependant les auteurs des diagrammes d'équilibres du système $GaCl_3$-MCl n'ont pas signalé l'existence de telles phases. Il peut y avoir aussi formation d'agrégats moléculaires entre le solvant et le soluté; l'augmentation de la masse moléculaire entraînant une diminution de la constante cryoscopique.

CsCl et LiCl conduisent à un degré d'association identique, la constante ayant pour valeur sensiblement 3.

L'association est maximum pour KCl, avec K = 2.

Enfin, alors que LiCl et KCl présentent un phénomène d'association durable, la courbe relative à CsCl se relève très rapidement.

Le comportement de $BiCl_3$, AgCl, $SbCl_3$ a été également étudié (fig. 13).

$BiCl_3$ présente un phénomène d'association même à grande dilution. AgCl, très dissocié aux faibles dilutions, donne une constante très inférieure

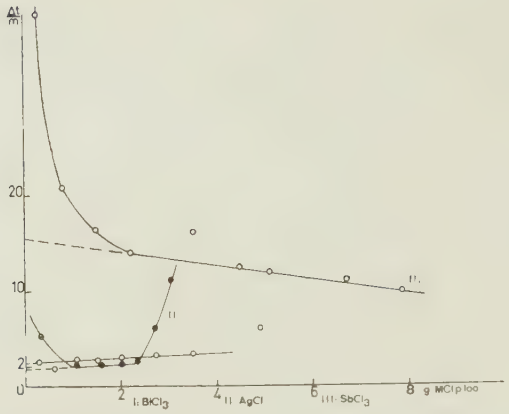


Fig. 13.

à celle du solvant : K = 2. Au-delà de 2,4 g AgCl pour 100 g $GaCl_3$ la courbe se relève très rapidement. L'expérience n'a pas été conduite assez loin, il est possible qu'aux plus fortes concentrations $\frac{\Delta t}{m}$ conduise à un palier. $SbCl_3$ donne sensiblement une valeur double de la constante cryoscopique, ce qui peut correspondre à une dissociation du type :

$$SbCl_3 \rightleftarrows SbCl_2^+ + Cl^-$$

qui par analogie avec

$$AlCl_3 + SbCl_3 \rightleftarrows SbCl_2^+ + AlCl_4^-$$

donne l'équilibre

$$GaCl_3 + SbCl_3 \rightleftarrows SbCl_2^+ + GaCl_4^-.$$

Les renseignements apportés par la conductibilité et la cryoscopie permettent d'envisager les phénomènes comme suit ; par exemple pour la réaction entre $SbCl_3$ et NaCl en solution dans $GaCl_3$ qui donne deux ions complexes :

$$2\,GaCl_3 \rightleftarrows GaCl_2^+ + GaCl_4^-$$

nous aurions :

$$NaCl \rightleftarrows Na^+ + Cl^-$$

$$SbCl_3 \rightleftarrows SbCl_2^+ + Cl^-$$

puis :

$$SbCl_2^+ + 2\,Cl^- \rightleftarrows SbCl_4^-$$

et enfin

$$GaCl_2^+SbCl_4^- + GaCl_4^-Na^+ \rightarrow SbCl_4^-Na^+ + 2\,GaCl_3.$$

2) Cryoscopie des mélanges $SbCl_3$-MCl

Comme pour les mesures conductimétriques les deux modes opératoires inverses sont utilisés : addition progressive de chlorure alcalin à une solution 0,03 mole $SbCl_3$ pour 1 000 g $GaCl_3$, addition de $SbCl_3$ à une solution 0,015 mole MCl pour 1 000 g $GaCl_3$. Les résultats obtenus sont identiques pour les deux modes opératoires.

a) *Addition de* LiCl, NaCl, KCl *à une solution* $SbCl_3$.

Les courbes cryoscopiques $\Delta t^\circ C = f(MCl/SbCl_3)$ (fig. 14) confirment les courbes conductimétriques. Les valeurs 1 et 2 du rapport $r = MCl/SbCl_3$ se distinguent encore pour LiCl et NaCl. Les courbes sont analogues dans les deux cas.

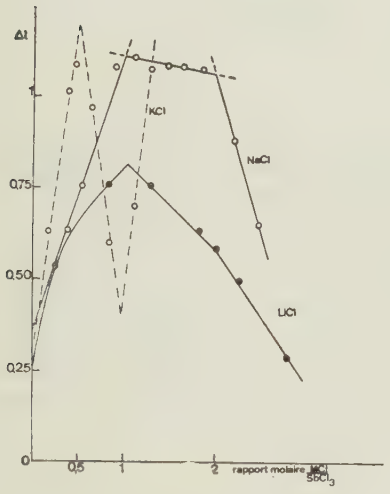


Fig. 14.

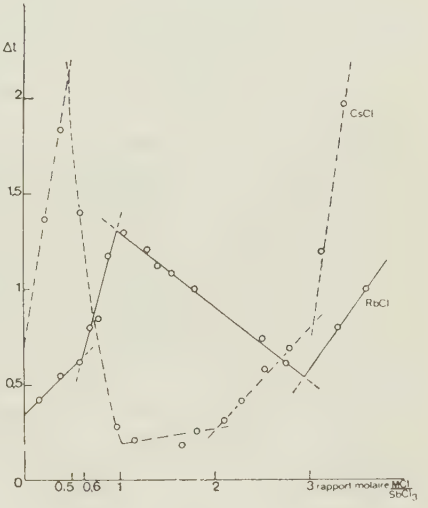


Fig. 15.

Au premier point anguleux $r = 1$, l'abaissement cryoscopique est triple de l'abaissement initial, semblant manifester une dissociation identique des combinaisons $SbCl_3$-NaCl et $SbCl_3$-LiCl. Avec NaCl, pour r compris entre 1 et 2, tout se passe comme si le nombre de particules en solution ne variait pas. Il y aurait addition du sel formé et du chlorure alcalin :

$$SbCl_4Na + NaCl \rightarrow SbCl_5Na_2$$

avec $NaCl/SbCl_3 = 2$
réaction ne faisant pas intervenir le solvant.

La courbe relative à KCl met en évidence les rapports $r = 0,5$ et 1, également trouvés par mesures conductimétriques. Au premier point anguleux l'abaissement cryoscopique est quatre fois l'abaissement initial.

b) *Addition de* RbCl, CsCl *à une solution* $SbCl_3$.

La courbe relative à RbCl (fig. 15) met en évidence les rapports 0,6-1 et 3 correspondants aux combinaisons 3 RbCl-5 $SbCl_3$, RbCl-$SbCl_3$ et 3 RbCl-$SbCl_3$, alors que la conductibilité ne manifeste que les rapports 0,6 et 3.

La cryoscopie des mélanges $SbCl_3$-CsCl s'accorde au contraire avec la conductimétrie : les phénomènes sont les plus complexes de tous, la courbe a cinq branches et quatre points anguleux sont marqués.

J'ai envisagé sans réussite une hypothèse concernant l'ionisation des combinaisons formées. Une étude spectrophotométrique des solutions pourrait peut-être apporter un complément intéressant à la cryoscopie.

3) Conductibilité des mélanges $SbCl_3$-MF

Ici encore les deux modes opératoires inverses sont utilisés. La solution initiale contient 0,05 mole $SbCl_3$ ou 0,03 mole MF pour 1 000 g $GaCl_3$. Une seule concentration a été utilisée pour le premier mode opératoire.

a) *Addition de fluorure à une solution* $SbCl_3$.

Les expériences sont réalisées après 24 heures. La solubilisation des fluorures alcalins est plus lente que celle des chlorures. Pour LiF et NaF la conductibilité varie linéairement avec pente positive pour chaque tronçon. Un seul rapport se distingue $r = 1,66$ pour LiF et 2 pour NaF, soit respectivement 5 LiF-3 $SbCl_3$ et 2 NaF-$SbCl_3$ (fig. 16).

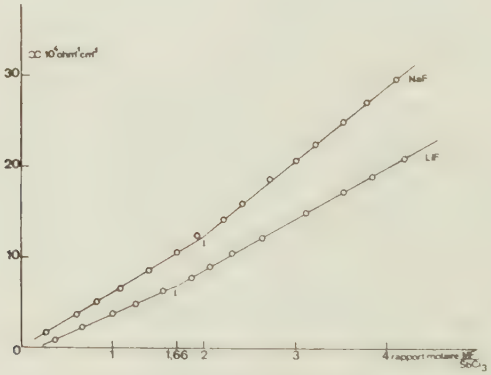


Fig. 16.

— KF, RbF et CsF (fig. 17) donnent aussi une variation linéaire de la conductibilité et se distinguent mutuellement : CsF une cassure, $r = 0,5$; RbF, deux cassures, $r = 1$ et 3; KF, trois cassures, $r = 1$, 2 et 4.

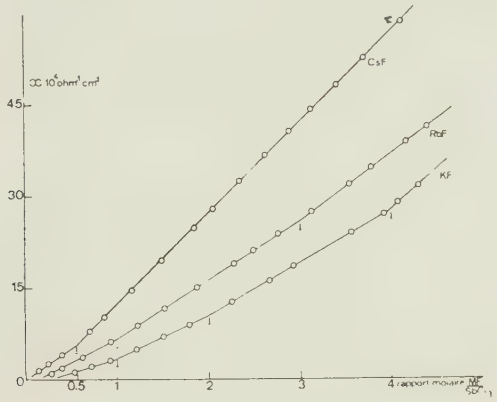


Fig. 17.

b) *Addition* $SbCl_3$ *à une solution de fluorure alcalin.*

Contrairement à ce qui est observé pour les chlorures alcalins, les deux modes opératoires donnent des résultats différents, sauf LiF pour lequel le rapport $r = 0,6$ se retrouve (fig. 18). Pour NaF le rapport $SbCl_3/MF = 1$ apparaît en plus de $r = 0,5$. Avec KF, le rapport 1 ne se remarque pas,

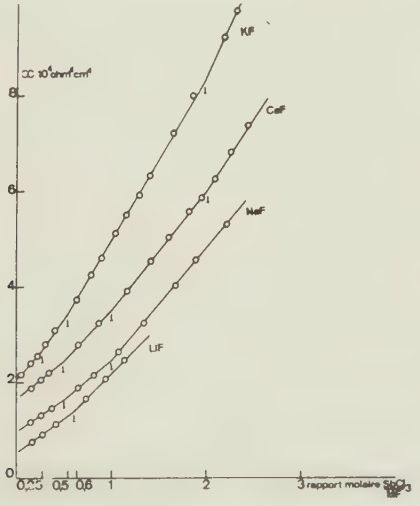


Fig. 18.

mais un nouveau rapport se manifeste : $SbCl_3/KF = 2$. La courbe relative aux mélanges $SbCl_3$-KF se trouve décalée sur le graphique, la concentration initiale ayant été légèrement supérieure à 0,03 mole KF pour 1 000 g $GaCl_3$. Pour RbF (courbe non représentée) nous obtenons $r = 1$ et 3 par le premier mode opératoire; $r = 1$ est seul retrouvé dans le second mode, mais un nouveau rapport se distingue : $SbCl_3/RbF = 2$.

Avec CsF les rapports $SbCl_3/CsF = 1$ et 2 sont distingués.

4) Cryoscopie des fluorures alcalins

La concentration utilisée va de 0,1 à 5 g MF pour 100 g $GaCl_3$. Ces sels donnent deux types de courbes (fig. 19). Aux grandes dilutions la dissociation des fluorures est très importante. Les cryoscopies de NaF et NaCl mettent en évidence un phénomène analogue, dû très probablement à la dimérisation de NaF avec formation de Na_2F^+ et F^-. De 1 à 2 g MF pour 100 $\frac{\Delta t}{m}$ s'abaisse curieusement. Cette anomalie augmente dans le sens NaF → RbF → KF, et n'apparaît pas pour LiF et CsF. Au-delà de 2 g pour 100 l'extrapolation de la partie linéaire donne sensiblement deux fois la valeur de la constante cryoscopique du solvant pur, sauf pour KF qui conduit à une valeur sensiblement inférieure.

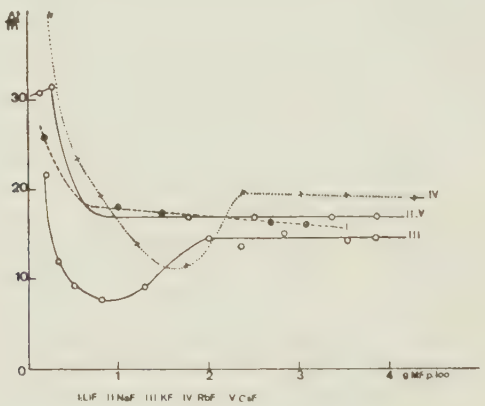


Fig. 19.

5) Cryoscopie des mélanges SbCl -MF

La concentration initiale est 0,05 mole $SbCl_3$ pour 1 000 g $GaCl_3$. Pour LiF le rapport 1,66 : 5 LiF-3 $SbCl_3$, se retrouve (fig. 20). La variation de Δt

est considérable, puisque à la cassure l'abaissement cryoscopique est sensiblement cinq fois l'abaissement initial.

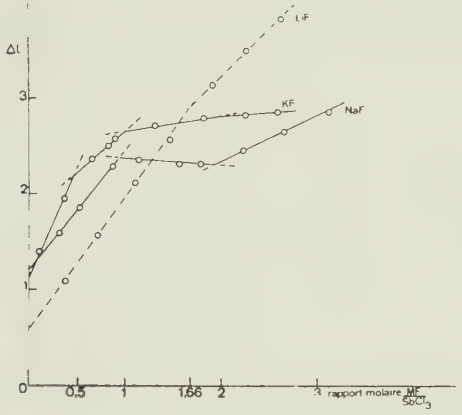


Fig. 20.

NaF, comme NaCl, donne un point anguleux pour $r = 1$ et 2 correspondant à $NaF\text{-}SbCl_3$ et $2\,NaF\text{-}SbCl_3$; l'abaissement cryoscopique est plus faible, double de l'abaissement initial au lieu du triple. Pour $1 < r < 2$, Δt reste sensiblement fixe, pour $r > 2$ le troisième tronçon a une pente positive.

Avec KF trois points anguleux se remarquent $r = 0{,}5$, 1 et 2 déjà observés par conductimétrie. Pour $r > 3$ les mesures, non reproductibles, ne permettent pas l'établissement d'une courbe correcte.

RbF (fig. 21) se comporte d'une manière particulière. La courbe a cinq

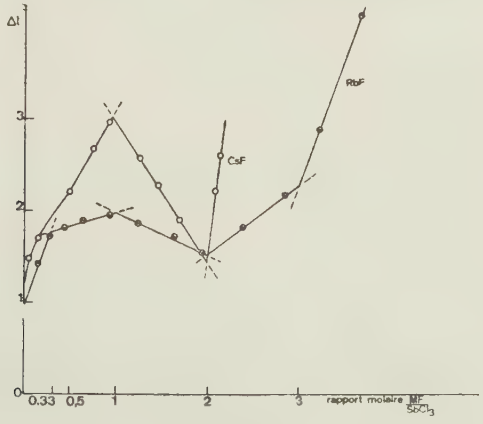


Fig. 21.

tronçons rectilignes qui décèlent quatre points anguleux; deux de ces points correspondent aux rapports $RbF/SbCl_3 = 0,33$ et 2 non détectés par conductimétrie.

CsF présente un premier tronçon arrondi suivi de trois autres. Les rapports détectés, 0,5, 1 et 2 sont les mêmes que ceux indiqués par conductimétrie.

Comparaison des réactions

Aucun précipité n'est apparu dans toutes les solutions obtenues. Les cassures des courbes sont nettes, les droites conductimétriques ont toutes des pentes positives. Les points relatifs aux cassures correspondent tous à des rapports simples.

Deux sels LiCl et NaCl donnent des résultats identiques pour les points anguleux détectés par conductimétrie et par cryoscopie. La différenciation des autres sels est surtout marquée pour les fluorures.

Le rapport $r = 1$ se retrouve pour tous les chlorures et pour les fluorures sauf pour LiF.

Avec les chlorures alcalins, le nombre des points singuliers augmente de LiCl à CsCl : 2 pour Li, Na et K; 3 pour Rb; 4 pour Cs. Une telle ordonnance ne se retrouve pas pour les fluorures.

La conductibilité détecte les mêmes rapports que la cryoscopie, à condition d'utiliser les deux modes opératoires inverses : addition de MCl ou MF à une solution de $SbCl_3$ dans $GaCl_3$ fondu; addition de $SbCl_3$ à une solution de MCl ou MF dans $GaCl_3$ fondu. Le tableau suivant rassemble les rapports détectés par l'ensemble de nos mesures.

Tableau III

	Cations	Li	Na	K	Rb	Cs
Conductibilité	$MCl/SbCl_3$	1-2	1-2	0,5-1	0,6-3	0,5-1-2-3
	$MF/SbCl_3$	1,66	2	1-2-4	1-3	0,5
	$SbCl_3/MCl$	0,5-1	0,5-1	1-2	0,33-1-1,64	0,5-1-2-3
	$SbCl_3/MF$	0,66	0,5-1	0,25-0,5-2	1-2	0,5-1-2
Cryoscopie	$MCl/SbCl_3$	1-2	1-2	0,5-1	0,6-1-3	0,5-1-2-3
	$MF/SbCl_3$	1,66	1-2	0,5-1-2	0,33-1-2-3	0,5-1-2

RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS

Ce travail a eu pour but la recherche de la réactivité de $GaCl_3$ avec divers halogénures métalliques en milieu fondu, et ses propriétés ionisantes comme solvant.

Il a fallu tout d'abord mettre au point une préparation pratique du chlorure de gallium, et réaliser une technique sûre d'utilisation de ce corps particulièrement sensible à toute trace d'humidité. L'ensemble de ce travail a utilisé l'analyse thermique simple, la conductimétrie et la cryoscopie.

I

L'analyse thermique a porté sur les binaires : $GaCl_3$-$BiCl_3$, $GaCl_3$-$SbCl_3$ et $GaCl_3$-$SbCl_5$.

$GaCl_3$-$BiCl_3$ met en évidence le composé à fusion congruente $GaCl_3$, $BiCl_3$. D'autre part, la combinaison 2 $GaCl_3$, $BiCl_3$, non détectée par analyse thermique, a été étudiée par mesure conductimétrique dans $POCl_3$. Une hypothèse a été faite concernant le mécanisme de la réaction.

Le binaire $GaCl_3$-$SbCl_3$ décèle un composé de rapport molaire $GaCl_3/SbCl_3 = 1$: composé à fusion congruente.

Enfin le système $GaCl_3$-$SbCl_5$ donne un eutectique précisé par le diagramme de Tammann.

Le comportement de ces mixtes fondus a été également suivi par conductimétrie; les courbes relatives aux mélanges $GaCl_3$-$BiCl_3$ permettant de calculer l'énergie d'activation de la réaction.

II

Les mesures conductimétriques et cryoscopiques ont porté sur l'étude des chlorures et fluorures alcalins et sur leurs réactions avec le chlorure d'antimoine.

La solubilité des chlorures et fluorures alcalins a été suivie par conductibilité. Des dix sels mis en jeu, NaCl est le moins soluble et CsCl est le plus soluble. L'interaction solvant-soluté est plus marquée pour les fluorures que pour les chlorures.

L'évolution de la conductibilité des chlorures alcalins n'est pas linéaire, elle augmente de LiCl à CsCl. LiCl paraît être le plus solvaté.

L'addition d'un chlorure MCl ou d'un fluorure MF, à une solution de $SbCl_3$ dans $GaCl_3$ fondu, donne une courbe conductimétrique régulière, présentant au moins deux tronçons, avec une ou plusieurs cassures. La conductibilité s'élève toujours par addition de MCl ou MF sans précipitation. Le rapport r = MCl ou MF/$SbCl_3$ = 1 se retrouve pour chaque sel sauf LiF. Il est en faveur de la réaction.

$$(GaCl_2^+)(SbCl_4^-) + (GaCl_4)(M^+) \rightarrow (SbCl_4^-)(M^-) + 2\,GaCl_3.$$

L'addition de $SbCl_3$ à une solution de MCl ou MF dans $GaCl_3$ confirme, en général, ces résultats.

La cryoscopie distingue les fluorures et les chlorures alcalins. Toutes les courbes manifestent une dissociation importante aux grandes dilutions, sauf pour $BiCl_3$.

Tous les fluorures, ainsi que NaCl et RbCl donnent pour abaissement cryoscopique molaire, à l'origine, une valeur double de celle du solvant, alors que LiCl, KCl et CsCl donnent un phénomène d'association. Cette association se retrouve pour AgCl et $BiCl_3$.

Les courbes cryoscopiques relatives aux additions de MCl et MF confirment les résultats conductimétriques. Elles manifestent une analogie étroite entre LiCl et NaCl.

RbF et CsCl donnent des courbes conductimétriques et des courbes cryoscopiques plus complexes que les autres halogénures, avec détection de 4 points anguleux, au lieu de 3 pour RbCl, 2 pour KCl ou NaCl et 1 pour LiF.

Ce travail met en relief l'intérêt du chlorure de gallium fondu comme solvant réactionnel. Faiblement ionisé, mais très ionisant, au moins pour 12 des 13 solutés utilisés : $SbCl_3$, $BiCl_3$, fluorures et chlorures des cinq éléments alcalins, seul $SbCl_5$ n'a pas manifesté d'ionisation, $GaCl_3$ permet diverses réactions qui sont suivies par conductimétrie et cryoscopie.

BIBLIOGRAPHIE

[1] V. Gutmann, *Halogen Chemistry*, Academic Press, 1967.
[2] G. Charlot et B. Tremillon, *Les réactions chimiques dans les solvants et les sels fondus*, Gauthier-Villars, 1963.
[3] Lecoq de Boisbaudran, *C. R. Acad. Sc.*, t. 93, 1881, p. 294 et 329.
[4] N. N. Greenwood, *J. Chem. Soc.*, t. 2, 1956, p. 1527.
[5] N. N. Greenwood et K. Wade, *J. Chem. Soc.*, GB, 1958, p. 1671.
[6] N. N. Greenwood, *J. Chem. Soc.*, GB, 1958, p. 1663.
[7] N. N. Greenwood, *J. Chem. Soc.*, GB, 1957, p. 4345.

[8] N. N. Greenwood , *J. Chem. Soc.*, t. 2, 1957, p. 1516.
[9] Fedorof et Cimbaliste, *Zhur. Neorg. Khim.*, t. 9, 1964, p. 1676.
[10] Fedorof, *Zhur. Neorg. Khim.*, t. 9, 1964, p. 1681.
[11] Fedorof et Nedev, *Zhur. Neorg. Khim.*, t. 11, 1966, p. 406.
[12] Palkin et Ostrikova, *Zhur. Neorg. Khim.*, t. 7, 1962, p. 2635.
[13] Palkin et Ostrikova, *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, t. 9, 1964, p. 1105.
[14] T. W. Richards, W. M. Craig et J. Sameshima, *J. Amer. Chem. Soc.*, t. 41, 1919, p. 131; *J. Amer. Chem. Soc.*, t. 45, 1923, p. 1135.
[15] A. Chrétien et J.-C. Couturier, *Revue de Chimie Minérale*, t. 2, 1965, p. 487.
[16] Wallwork et Worral, *J. Chem. Soc.*, t. 2, 1965, p. 1816.
[17] Honigschmidt et Birkenbach, *Z. Electrochem.*, t. 26, 1950, p. 403.
[18] N. Greenwood et I. Worrall, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, t. 3, 1956, p. 357.
[18*a*] J. Lewis et D. B. Sowerby, *J. Chem. Soc.*, 1957, p. 336.
[19] Oddo et Tealdi, *Gazz. Chim. Ital.*, t. 33, 11, 1903, p. 427.
[20] V. Gutmann, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 1952, p. 179.
[21] H. Maglione et A. Peyras, *Bull. Soc. Chim.*, t. 11, 1964, p. 2744.
[22] I. P. Tarasova, *Zh. Sizich. Khimii*, t. 21, 1947, p. 825.
[23] V. A. Izbekov, *Electrochemistry of fused salts*, Delimarskii, 1961, p. 40.
[24] T. C. Waddington, *Non Aqueous Solvant Systems*, Academic Press, 1965.
[25] E. Cornec, *Ann. Chim. Phys.*, t. 29, 1913, p. 491.
[26] H. J. Muller, Thèse de doctorat ès sciences, A. 1709, 1937, Paris.
[27] M. Lemaire, Thèse de doctorat ès sciences, 225, 1956, Lyon.
[28] P. Souchay, *Bull. Soc. Chim.*, t. 15, 1948, p. 143.
[29] Raoult, *Anal. Phys., Chim.*, t. 16, 1899, p. 162.
[30] I. U. K. Delimarskii et B. F. Markov, *Electrochemistry of fused salts*, The Sigma Press, Publishers, 1961.
[31] F. Delbove, *Revue silicates industriels*, t. 7, 1967, p. 8.

(Manuscrit reçu le 9 décembre 1969).

IMPRIMÉ EN FRANCE

DÉPÔT LÉGAL ÉD. N° 1752. IMPRIMERIE BARNÉOUD S. A. LAVAL, N° 6062. 9-1970.